

procentischen Zusammensetzung des nach I. zu erwartenden Isonitrosomalonsäureäthers (C 43.4, N 7.3 pCt.) ebenso sehr, wie von der des Isonitrosoacetons (C 41.5, N 16.1 pCt.).

Butyrylmalonsäureäther lieferte ebenso, wenngleich schwieriger und in noch weniger reinem Zustande

Isonitrosobutyrylessigäther  $C_3H_7.CO.CNOH.COOC_2H_5$ , ein gelbes, in Alkalien mit rothgelber Farbe lösliches Oel.

Ber. für $C_8H_{13}O_4N$		Gefunden		
C	51.3	52.6	53.0	— pCt.
H	7.0	—	7.0	— „
N	7.5	—	—	6.5 „

Dass in beiden Fällen trotz den unscharf stimmenden Analysen im wesentlichen die betreffenden Isonitrosokörper wirklich vorlagen, bewies auch der bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Natron jedesmal auftretende charakteristische Ketingerruch, und es ist damit durch die bisherigen, übrigens noch nicht abgeschlossenen Versuche jedenfalls so viel dargethan worden: »Die Säureradiale enthaltenden Malonsäureäther vermögen durch salpetrige Säure in die Isonitrosoderivate des Acetessigäthers und seiner Homologen überzugehen.«

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

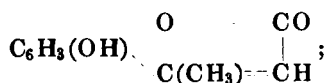
## 279. A. Hantzsch und H. Zürcher: Ueber Polycumarine.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

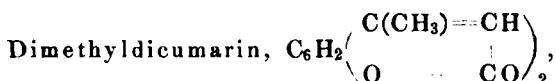
Wenn aus Chloracetessigäther und den Natriumverbindungen polyvalenter Phenole nicht nur Oxycumarone, sondern auch Körper mit mehreren Furfuranringen, Polycumarone, erzeugt werden können, so konnte die in vieler Hinsicht ähnliche Reaction, nach welcher durch v. Pechmann und Duisberg<sup>1)</sup> Acetessigäther und mehrwerthige Phenole zu methylirten Oxycumarinen condensirt worden sind, unter Umständen wohl auch zur Bildung von Körpern mit mehreren Lactonringen, von Polycumarinen, führen; eine Vermuthung, welche durch die folgenden Versuche bestätigt worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2119.

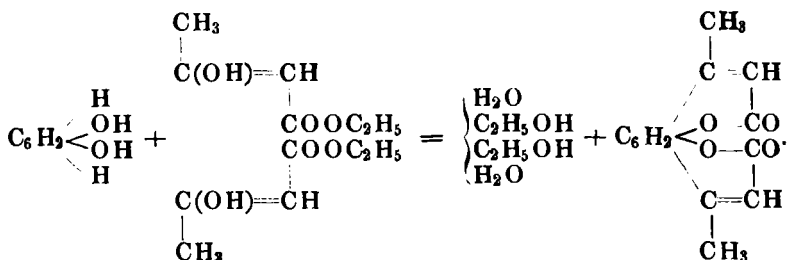
Resorcin und Acetessigäther reagiren bekanntlich beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure zu gleichen Molekülen unter Bildung von  $\beta$ -Methyloxy-cumarin oder  $\beta$ -Methylumbelliferon:



genau so, und unter ganz denselben Bedingungen, erhält man daneben aber auch nach mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Molekül Resorcin und reichlich 2 Molekülen Acetessigäther in concentrirter Schwefelsäure beim Eintragen derselben in abgekühltes Wasser:



im Sinne der Gleichung:

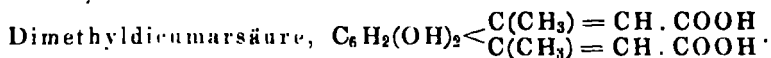


Die Menge desselben tritt allerdings auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Acetessigäther stets gegen die des Oxy-cumarins sehr zurück. Zur Entfernung des letzteren wird die durch Wasser entstandene Fällung mit Alkohol ausgekocht, welcher sämmtliches Oxy-cumarin, aber nur sehr wenig Dicumarin aufnimmt. Das hinterbleibende weisse Pulver wurde zur Analyse aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, und ergab lufttrocken:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C 69.4	69.1 pCt.
H 4.1	4.6 »

Dimethyldicumarin bildet ein schneeweisses, mikrokrySTALLINISCHES, fast unschmelzbares Pulver, ist in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. so gut wie gar nicht, in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich, dann aber auch nur langsam wieder abscheidbar. Dagegen löst es sich allmählich in Ammoniak, rasch in fixen Alkalien zu intensiv gelb gefärbten Flüssigkeiten, welche nicht, wie die des Oxyderivates, fluoresciren. Dieselben enthalten ferner, im Gegensatz zu dem Verhalten des Cumarins, welches sich bekanntlich aus kalter,

alkalischer Lösung unverändert ausfällen lässt, nicht das intacte Dicumarin, sondern vielmehr



Säuren fällen nämlich aus der Alkalilösung äusserlich zwar ein nicht vom Dicumarin zu unterscheidendes, weisses Pulver; dasselbe unterscheidet sich aber von diesem schon durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol, aus dem es freilich eben so wenig in deutlichen Krystallen zu erhalten ist, und wird auch von Aether zwar schwerer, aber doch merklich aufgenommen. Die Säure verwandelt sich sehr leicht in ihr Doppellacton zurück. Die abgespresste, trockene Substanz verliert schon allmählich an trockener Luft, noch rascher über Schwefelsäure Wasser und wird in dem Maasse, als sich hierdurch Dicumarin regeneriert, in den betreffenden Flüssigkeiten immer unvollständiger löslich. Beim Erhitzen auf  $140^0$  entspricht der Gewichtsverlust genau der völligen Umwandlung der Dicarbonsäure in das Dilacton, wie er sich nach der Gleichung  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  berechnet:

	Berechnet	Gefunden
$2\text{H}_2\text{O}$ (Verlust)	12.9	12.9 pCt.

Der Rückstand erwies sich auch durch die Analyse als reines<sup>s</sup> Dicumarin:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C	69.4	69.3 pCt.
H	4.1	4.5 „

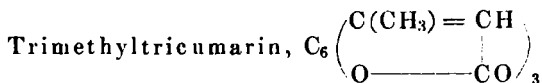
Aus der alkalischen Lösung wird die Dimethyldicumarsäure schon durch Essigsäure partiell gefällt; neutralisirt man mit letzterer bis zur eben eintretenden Trübung, so erhält man mit den meisten Salzen voluminös niederfallende Salze der Dimethyldicumarsäure. Charakteristisch ist namentlich der grünblaue Kupferniederschlag; derselbe löst sich bei Anwesenheit überschüssiger Essigsäure beim Sieden und wird dabei zugleich zersetzt, indem beim Erkalten alles Kupfer in Lösung bleibt und nun die weisse Säure ausfällt.

Die Ausbente an Dicumarin ist gering; im günstigsten Falle erhielt man aus 20 g Resorcin circa 4 g, das ist etwa 10 pCt. der Theorie.

Phloroglucin gestattet ebenfalls, wie die Schliessung dreier Furfuranringe<sup>1)</sup>, so auch diejenige dreier Cumariuringe. Wird 1 Molekül desselben in 3 Molekülen Acetessigäther gelöst, in Schwefelsäure eingetragen und mehrere Tage stehen lassen, so wird beim Eingiessen in Wasser eine schmutzig graue, sehr voluminöse Masse gefällt, die aus einem Gemenge des von v. Pechmann und Cohen erhaltenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX. 2936.

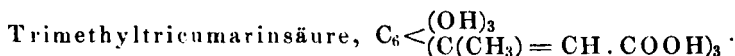
Dioxymethylcumarins<sup>1)</sup> und des Tricumarins besteht. Auch hier wird ersteres durch Auskochen mit Alkohol entfernt. Das rückständige



bildet eine graue, amorphe, in allen indifferenten Lösungsmitteln selbst beim Kochen fast vollständig unlösliche Masse, welche daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, auch bei der Analyse ein nur annähernd genaues Resultat gab:

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$	Gefunden
H 66.7	66.0 pCt.
C 3.7	4.1 »

Dagegen wird sie durch Alkalien unter denselben Erscheinungen wie das Dicumarin in Lösung gebracht; die verdünnt intensiv gelb, concentrirt dunkelbraun erscheinende Flüssigkeit giebt beim Ansäuern einen grauweissen Niederschlag; derselbe ist aber auch hier nicht unverändertes Cumarin, sondern vielmehr



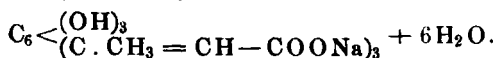
Aeusserlich dem Tricumarin zum Verwechseln ähnlich, verwandelt sie sich unter denselben Bedingungen wie die Dicumarsäure schon freiwillig langsam, rasch bei 140° unter Verlust dreier Moleküle Wasser in das ursprüngliche Trilakton zurück.

Ber. für $C_{18}H_{18}O_5 \cdot 3H_2O$	Gefunden
Verlust 14.3	14.0 pCt.

Der Rückstand ist nunmehr reines Trimethyltricumarin:

Ber. für $C_{18}H_{12}O_6$	Gefunden
C 66.7	66.9 pCt.
H 3.7	3.9 »

Natriumsalz. Uebergiesst man das Tricumarin mit concentrirter Natronlauge, so verwandelt es sich in eine gelbe Krystallmasse; desgleichen fällt dasselbe Salz aus der gelben alkalischen Lösung durch concentrirtes Alkali als körniges Pulver nieder. Ohne weiteres abgepresst und analysirt, entspricht es der Formel:



Berechnet für  $6H_2O = 19.6$ . Gefunden bei 120° = 19.9 pCt.

Berechnet für wasserfreies Salz: Na = 15.5. Gefunden 15.9 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2189.

Die Ausbeute an Tricumarin aus Phloroglucin steht noch hinter derjenigen des Dicumarins aus Resorcin zurück; sie beträgt weniger als 10 pCt.

Oxydicumarine als Zwischenglieder sind nicht beobachtet worden; ebensowenig konnte ein solches Isomere aus Pyrogallol erhalten werden.

Zürich, im April 1887.

### 280. G. Nuth: Zur Kenntniss der Furfuranderivate.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von Prof. A. Hantzsch aufgefundenene Reaction zur Darstellung complicirterer Furfuranabkömmlinge aus Chloracetessigäther und Phenolaten<sup>1)</sup>, von ihm selbst an gewöhnlichen Phenol und Resorcin, von G. Pfeiffer an den Naphtolen, von E. Lang an den Kresolen und am Phloroglucin studirt, forderte zur Untersuchung des Verhaltens auch von Substitutionsproducten des Phenols auf, und habe ich daher die analoge Reaction auf die Nitrophenole und das Gaultheriaöl, sowie auf Brenzcatechin, Hydrochinon und den meist als Dioxyterephthalsäureäther wirkenden Chinonhydrodicarbonsäureäther ausgedehnt.

Von den drei Nitrophenolen reagirt nur die Paraverbindung einigermassen befriedigend mit Chloracetessigäther, aber selbst diese beträchtlich schwieriger als das Phenol. Paranitrophenolnatrium wirkt bei Anwesenheit von Alkohol weder beim anhaltenden Kochen, noch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen; ebensowenig, wenn es durch Zusatz von Wasser gerade in Lösung gebracht ist. Erwärmt man dagegen wasserfreies Salz gelinde mit der berechneten Menge salzsäurefreien Chloracetessigäthers, so tritt die Reaction unter den üblichen Erscheinungen mit Heftigkeit ein: es resultirt ein dunkelrothes Oel, wahrscheinlich *p*-Nitrophenoxylacetessigäther, welches nach dem Waschen mit Wasser zuerst vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure, und sodann in dieser Lösung nach mehrstündigem Stehen in Wasser eingetragen wurde. Die ausgeschiedene dunkle Flüssigkeit färbte sich durch Waschen mit verdünnter Natronlauge in ätherischer Verdünnung hellgelb, und erstarrte, obgleich sie stets noch etwas Chloracetessigäther enthielt, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1290.